

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-227716

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	B
	4/88			K
	8/10			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-57931

(22) 出願日 平成7年(1995)2月22日

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(74) 代理人 弁理士 森 浩之

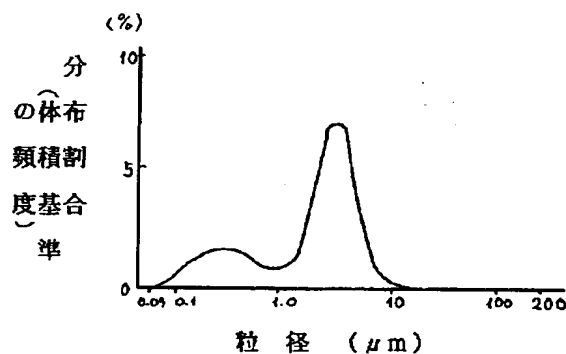
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池用電極構成原料及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来から燃料電池の担体粒子の粒径の電池性能への影響は殆ど検討されなかった。本発明は、燃料電池に対して最適な影響を与える担体粒径を有する燃料電池用電極構成原料及びその製造方法を提供する。

【構成】 燃料電池用電極構成材料である触媒金属を担持した担持触媒粒子の凝集体が2つの粒度分布ピークを有するようにする。これによりガスの供給及び生成余剰水の排出を円滑に行ない、かつ触媒活性の高い電極構成材料を提供できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒金属をカーボン粒子上に担持した担持触媒粒子の凝集体、又は該担持触媒粒子にイオン交換樹脂を被覆した凝集体の粒度分布が2つの粒径ピークを有することを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池用電極構成原料。

【請求項2】 触媒金属をカーボン粒子上に担持した担持触媒粒子の凝集体を粉碎機を用いて該凝集体の粒度分布が2つの粒径ピークを有するように粉碎し、次いで該粉碎凝集体を溶媒に懸濁したイオン交換樹脂と混合し、更に溶媒を除去して前記凝集体上にイオン交換樹脂を被覆することを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池用電極構成原料の製造方法。

【請求項3】 粉碎機を遊星ボールミルとした請求項2に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子固体電解質型燃料電池用電極の構成材料及びその製造方法に関し、より詳細には担持触媒粒子の凝集体の粒度分布が特定の分布を有する担持触媒粒子を使用することによりその電池特性を向上させ得る高分子固体電解質型燃料電池用電極構成原料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術及び問題点】燃料電池は、水素や各種化石燃料を用いる高効率、無公害発電装置であることから、エネルギー問題、全地球的公害問題に対処できる、“ポスト原子力”の発電装置として、社会的に大きな期待が寄せられている。火力代替発電用、ビルディングや工場単位のオンサイト発電用、あるいは宇宙用など、用途に応じた各種燃料電池が開発されている。近年、炭酸ガスを中心とする温室効果や、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等による酸性雨が地球の将来を脅かす深刻な公害として認識されてきた。これら公害ガスの主要な排出源の一つが自動車等の内燃機関であることから、燃料電池を車載用内燃機関に代えて作動するモータ電源として利用する気運が急速に高まりつつある。この場合、多くの付帯設備と同様、電池は可能な限り小型であることが望ましく、そのためには電池本体の出力密度、出力電流密度が高いことが必須である。この条件を満たす有力な燃料電池の候補として、イオン交換膜（以下PEMという）を用いた高分子固体電解質型燃料電池（以下PEMFCという）が注目されている。

【0003】PEMFCは、PEMの両側にアノード及びカソードがホットプレス等により接合されることにより電池の基本が構成される。このアノード及びカソードは多孔質触媒層とカーボンペーパーなどの導電性多孔質支持層から成り、電極反応は触媒表面で起こる。該触媒層は、単独の触媒粒子あるいは触媒金属をカーボンブラック等の担体に担持させた担持触媒粒子にイオン交換樹脂

を被覆した構成要素を集合して形成される。燃料電池用電極として必要とされる条件の1つは高電流密度で電流を取り出せることである。リン酸型など従来型燃料電池が150～250mA/cm<sup>2</sup>において運転されるのに対して、PEMFCではその約10倍の電流密度で運転できることが求められる。

【0004】これらの高電流密度での運転を可能にし、かつ該運転を長期間安定して行なうために、触媒成分の改良や、触媒成分の担持法、イオン交換樹脂の被覆による担持触媒の保護及び安定化等が検討され、各種改良案が提案されている。ところが従来は、前述したイオン交換樹脂で被覆した触媒粒子の粒度分布や担持触媒粒子の凝集体の粒度分布に関しては詳細な検討がなされず、その電極活性等に対する影響も報告されていない。

【0005】前述の担持触媒粒子を用いて多孔質触媒層を形成したときにガス透過性が高く、又イオン交換樹脂による触媒粒子の被覆率が高いことが望ましく、この点において担持触媒粒子が大きく影響する。しかしながらカーボンブラック等を粉碎し、担体粒子の凝集体の粒径を制御した検討はされていなかった。しかし本発明者らは、この点を再吟味し、電極中に組み込まれる前の担持触媒粒子の凝集体の粒度分布を検討し、粒度分布に関する新たな知見を得た。

## 【0006】

【問題点を解決するための手段】上記課題を解決する為の本発明の技術的手段は、触媒金属をカーボン粒子上に担持した担持触媒粒子の凝集体、又は該担持触媒粒子にイオン交換樹脂を被覆した凝集体の粒度分布が2つの粒径ピークを有する高分子固体電解質型燃料電池用電極構成原料であり、該2つの粒径ピークを有する凝集体は例えば遊星ボールミルを使用して粉碎することにより得られる。以下本発明に関し、より詳細に説明する。

【0007】前述の通り、担持触媒の凝集体の粒度分布について検討はされていなかった。本発明者らはこの点を確認するために、担持触媒粒子の凝集体の粒度分布が様々な形状を有するよう担持触媒粒子を調製し、その電池特性を測定して担持触媒粒子の凝集体の粒度分布の電池特性に対する影響を調査した。その結果、凝集体の粒径が細かすぎると、つまり粉碎を行ない過ぎると、細孔容量が減少して反応ガスの供給と生成する余剰な水の排出が円滑に行なわれず、燃料電池としての特性が損なわれ、取り出せるエネルギー量も減少することが判明した。

【0008】一方従来の知見通り、凝集体の粒径が大き過ぎると、イオン交換樹脂によって被覆される触媒粒子が減少し、その分触媒の利用率が低下し出力が小さくなる。出発物質である担持触媒粒子を可能な限り細かく粉碎すると、凝集体の粒度分布は、単一ピークを有する狭い分布となる。又粉碎の程度を弱くすると単一ピークを有する比較的幅広い凝集体の粒度分布を有する担持触媒粒子を得ることができる。しかしこれらの担持触媒粒子

を燃料電池の電極構成原料として使用しても活性向上には殆ど寄与しない。

【0009】本発明者は出発物質である担持触媒粒子の粉碎を遊星ボールミルや超音波ホモジナイザーを使用して行なった。その結果担持触媒粒子の凝集体の粒度分布は2つの粒径ピークを持った。該遊星ボールミルはボールミルポットが自転及び公転を行ないながら、出発粒子の粉碎を行なう装置である。又同様の粒子は異なった粉碎工程で粉碎された同一種類で粒度分布の異なる粒子を混合して調製することもできる。

【0010】又この2つのピークを有する凝集体の粒度分布を有する粒子は、粉碎力、粉碎時間を調整することにより百分の再現性が実現できる。このように製造された粉碎後のカーボンブラック等の粒子の凝集体は、2種類の粒度分布を持ち、粒径が小さ過ぎると細孔容積が減少し、粒径が大き過ぎると触媒利用率が低下して電池特性が低下するという欠点を補完している。つまり両者を調和させることにより、従来の燃料電池特性には見られなかった高特性を得ることを可能にしている。

【0011】前記特定の粒度分布とは0.1～1.0  $\mu\text{m}$ の間、及び1.0～10  $\mu\text{m}$ の間に1つずつの粒度分布ピークが存在し、0.1～1.0  $\mu\text{m}$ の間までの分布を示す粒子が全体積の25%を占めることを言う。本発明で利用できる触媒としては白金単味の他に、公知の白金合金がある。このようにその粒度分布が2つのピークを有するように粉碎された担持触媒粒子凝集体には、イオン交換樹脂が例えば噴霧乾燥法を利用して被覆され、溶媒とともに懸濁して、あるいはペーストとして、カーボンペーパー等に転写されて、アノード又はカソードとして機能する触媒層に変換される。該触媒層は、PEMを挟む2枚を使用して積層され、ホットプレス等により一体化され、燃料電池が構成される。

【0012】

【実施例】次に本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池用電極構成原料の製造に関する実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】カーボンブラック10gに塩化白金酸水溶液（白金濃度5g/リットル）を含浸させた後、熱分解処理を行って白金担持量が30重量%である白金カーボン触媒を調製した。

【0013】この白金カーボン触媒を、材質がジルコニア製である遊星ボールミルを使用して約40分間粉碎した。この粉碎されたカーボンブラックの粒度分布を測定

したところ、0.1～1.0  $\mu\text{m}$ の間で全体積の25%を占める1本のピークを示し、1.0～10  $\mu\text{m}$ の間で残りの75%を占める他の1本のピークを示し、図1に示すような分布を有していた。該粉碎カーボン触媒中のカーボンブラックとイオン交換樹脂との比率が重量で1:1となる量の市販のイオン交換樹脂分散液（ナフィオン溶液、アルドリッチ社の商品）に浸漬し、かつ2-プロパノールを添加して懸濁液とするとともにその固形分比率を調節して10mg/ミリリットルとした後、該懸濁液を噴霧して溶媒を飛散させ乾燥状態で前記カーボンブラック上にナフィオンを被覆した。

【0014】次にこのナフィオン被覆カーボンブラックにエタノールを添加し、2分間超音波ホモジナイザーで攪拌し、分散させた。この分散液を弱い吸引下で濾過し攪水処理した集電体として機能するカーボンペーパー上に付着させた後、圧力5 kg/cm<sup>2</sup>、温度130℃の条件で3秒間ホットプレスして集電体付き電極を調製した。又該電極（多孔質触媒層）中に存在する内径1  $\mu\text{m}$ 未満の細孔容積を水銀ポロシメーターにより測定したところ2.6 cc/gであった。この電極2枚を厚さ150  $\mu\text{m}$ の市販のナフィオン115（イオン交換樹脂）膜を挟んで、イオン交換膜を中間に挟んだサンドイッチ構造の燃料電池を得た。

【0015】

【比較例1】粉碎を60分間継続したこと以外は、実施例1と同一条件で燃料電池を調製した。この場合のボールミルによる粉碎後の白金-カーボン触媒の凝集体の分布を測定したところ、図2に示すような単一ピークを有していた。又前記の方法で集電体付き電極を作製したところ、電極中に存在する内径1  $\mu\text{m}$ 未満の細孔容量は0.3 cc/gであった。

【0016】実施例1及び比較例1の燃料電池を使用して両燃料電池の特性を下記条件で測定し評価した。つまりアノード及びカソードへの供給ガスはそれぞれ1気圧の水素及び酸素とし、それぞれの供給量は300ミリリットル/分及び350ミリリットル/分、セル温度60℃又は80℃の条件で、0.7 V及び0.5 VにおけるiRフリーの電流密度（mA/cm<sup>2</sup>）と、電流密度が1.5 A/cm<sup>2</sup>のときの濃度過電圧を測定した。それらの結果を表1に示した。

【0017】

【表1】

	1 $\mu\text{m}$ 未満の細孔容積 (cc/g-カーボンブラック)	セル温度60℃			セル温度80℃		
		0.7 V 時の電 流密度	0.5 V 時の電 流密度	1.5 A/cm <sup>2</sup> 時の濃度過 電圧	0.7 V 時の電 流密度	0.5 V 時の電 流密度	1.5 A/cm <sup>2</sup> 時の濃度過 電圧
実施例	2.6	1610 mA/cm <sup>2</sup>	2320 mA/cm <sup>2</sup>	60mV	1700 mA/cm <sup>2</sup>	2850 mA/cm <sup>2</sup>	50mV
比較例	0.3	1220 mA/cm <sup>2</sup>	2070 mA/cm <sup>2</sup>	110mV	1170 mA/cm <sup>2</sup>	2320 mA/cm <sup>2</sup>	110mV

【0018】表1における実施例及び比較例を比較すると分かるように、白金-カーボン触媒の凝集体の粒度分布が2つのピークを有する場合（実施例）、ピークが1本である分布（比較例）と比較してセル温度及び電圧にかかわらず、高い電流密度が得られ、かつ過電圧が低く、反応が進行しやすくなっている。

【0019】

【発明の効果】本発明は、触媒金属をカーボン粒子上に担持した担持触媒粒子の凝集体、又は該担持触媒粒子にイオン交換樹脂を被覆した凝集体の粒度分布が2つの粒径ピークを有することを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池用電極構成原料である。従来の知見と異なり、完全に粉砕した担持触媒粒子等は細孔容積が小さくなり、燃料電池における活性向上のための重要な因子である反応ガスの供給及び生成する余剰な水の排出の円滑性を損なうことになる。

【0020】又粉砕が不十分であると、担持触媒粒子の粒径が大きくなりイオン交換樹脂によって被覆される触\*

媒粒子が減少するため、触媒の利用率が低下する。前述した本発明のようにその凝集体が2つの粒子分布ピークを有する担持触媒粒子等では、前述の両重要因子を相互に補完し、従来の燃料電池では得られなかった高出力を得ることを可能にしている。

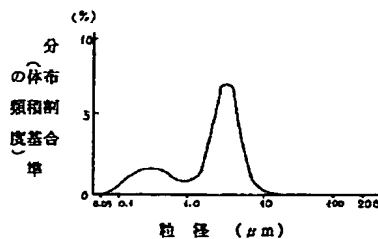
【0021】このような2つの粒子分布ピークを有する担持触媒粒子の凝集体は、出発物質を遊星ボールミルや超音波ホモジナイザを使用して粉砕することにより得られる。又前記2つの粒子分布ピークを有する担持触媒粒子の凝集体は、異なった粉砕工程で粉砕され異なった粒度分布ピークを有する同一粒子を混合して得ることもできる。

【図面の簡単な説明】

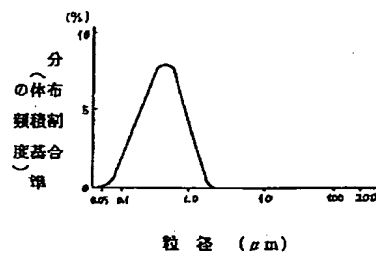
【図1】実施例1における2つのピークを有する白金-カーボン触媒の凝集体の粒度分布を示すグラフ。

【図2】比較例1における単一ピークを有する白金-カーボン触媒の凝集体の粒度分布を示すグラフ。

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(71)出願人 391016716

ストーンハルト・アソシエーツ・インコーポ  
レーテッドSTONEHART ASSOCIATE  
S INCORPORATEDアメリカ合衆国 06443 コネチカット州、  
マジソン、コテッジ・ロード17、ビー・オ  
ー・ボックス1220

(72)発明者 井上 昌彦

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属  
工業株式会社技術開発センター内

(72)発明者 多田 智之

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属  
工業株式会社技術開発センター内